

5

1/2 - (C) Derwent Info. 1994
AN - 70-68528R [38]
XA - C70-R68528
TI - 1,1-chlorofluorethane from vinyl chloride - and anhydrous hf
DC - A25 E16 A62
PA - (DIAS) DIAMOND SHAMROCK CORP
NP - 2
NC - 002
PN - DE1949139 A 000000 DW7038
FR2019507 A 000000 DW7043
PR - 68US-763962 680930
IC - C07C-019/08
AB - DE1949139 The vinyl chloride and HF are in ratio of 5 (pref. 2)
-0.5:1 (esp. 1:1) in presence of 1-20% (pref. 2-15%) $TiCl_4$ at
10-125 degrees C (pref. 20-100 degrees C) and 1-70 atm. (pref.
1.76-35 atm). The product may be used as a refrigerant, synthetic
intermediate for vinyl fluoride or foaming agent for urethane foams.
MC - A05-G01B A08-B04 E10-H02B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DT 1949139
BE 739525
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



2.019.507

5
Cognat/CC - 19/25

BE 739525

DT 1949139

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION⁽¹⁾

Date de la mise à la disposition du public
de la demande

3 juillet 1970.

(51)

Classification internationale

C 07 c 17/00//C 07 c 19/00.

(21)

Numéro d'enregistrement national

69 33074.

(22)

Date de dépôt

29 septembre 1969, à 13 h 47 mn.

(71)

Déposant : Société dite : DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, résidant aux États-Unis
d'Amérique.

BE 739525

DT 1949139

Mandataire : Cabinet Guerbilsky, 38, avenue Hoche, Paris (8°).

(54)

Procédé pour la préparation de 1,1-chlorofluoréthane.

(72)

Invention :

(30)

Priorité conventionnelle :

(32)

(33)

(31)

Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 septembre 1968,
n° 763.962 au nom de Thomas E. Hedge.

Nature du titre principal : Brevet d'invention n° 1.534.403 du 18 août 1967.

(1)

La présente addition concerne un procédé amélioré pour la préparation des chlorofluoroalcanes.

L'addition vise notamment la préparation du 1,1-chlorofluoroéthane.

5 Bien qu'on ait déjà décrit la préparation du 1,1-chlorofluoroéthane par réaction de fluorure d'hydrogène avec du chlorure de vinyle, les procédés antérieurs ont une vitesse réactionnelle lente et les rendements obtenus ne sont pas aussi élevés que désirés. Par exemple, le brevet allemand N° 859 887 décrit la préparation
10 de 1,1-chlorofluoroéthane par réaction de fluorure d'hydrogène et de chlorure de vinyle, en l'absence de catalyseur; la durée réactionnelle est longue et les rendements en 1,1-chlorofluoroéthane sont faibles par suite de la formation d'une quantité considérable d'huiles qui sont des sous-produits inutilisables. Le brevet américain N° 2 495 407 décrit l'utilisation de tétrachlorure d'étain
15 comme catalyseur, mais la durée réactionnelle est encore longue, les rendements relativement faibles et la température doit être étroitement contrôlée.

Le procédé de l'invention permet de produire rapidement le 1,1-chlorofluoroéthane avec un bon rendement. Pour cela, on fait réagir
20 du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure de vinyle en phase liquide, en présence de tétrachlorure de titane comme catalyseur. On peut effectuer la réaction à des températures de 10° à 125°C, environ, avantageusement de 20° à 100°C environ, sous une pression allant de la pression atmosphérique normale à environ
25 70,3 kg/cm² et avantageusement comprise entre environ 1,75 et 35,15 kg/cm². La réaction du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène étant exothermique, il n'est pas nécessaire de chauffer le mélange réactionnel pour initier et maintenir la réaction. Cette réaction est totale si on opère sous la pression de vapeur
30 du mélange réactionnel. En conséquence, une fois les réactifs mélangés en présence de tétrachlorure de titane catalyseur, la réaction procède d'elle-même jusqu'à son point final. La durée de réaction est généralement de quelques minutes à quelques heures et la réaction est pratiquement totale après environ 3 minutes à 1 h. Cette réaction très rapide peut permettre d'opérer en continu ce qui présente un intérêt commercial à cause de l'économie réalisée.

Il est avantageux que le tétrachlorure de titane catalyseur soit anhydre. Sa concentration dans le mélange réactionnel peut
40 être égale à environ 1 à 10%, avantageusement environ 2 à 10%, sa-

sée sur le poids de chlorure de vinyle et de fluorure d'hydrogène anhydre. On peut ajouter le catalyseur au mélange réactionnel après avoir soigneusement mélangé les réactifs dans le réacteur, ou on peut dissoudre le tétrachlorure de titane anhydre dans le fluorure d'hydrogène anhydre puis le mélanger au chlorure de vinyle ou au fluorure d'hydrogène sous agitation continue, le chlorure de vinyle et le tétrachlorure de titane pouvant être ajoutés séparément au réacteur et mélangés dans la zone de réaction. Le premier procédé réactionnel où l'on mélange les réactifs et ajoute ensuite le catalyseur, est particulièrement avantageux à cause de la rapidité de la réaction, du rendement excellent en chlorofluoroéthane et du pourcentage de conversion élevé du chlorure de vinyle. Il est en outre particulièrement adapté à une mise en oeuvre en continu.

Le rapport molaire du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène anhydre dans le mélange réactionnel peut être compris entre environ 5/1 et environ 0,5/1, avantageusement environ 2/1 et 0,5/1, un rapport particulièrement avantageux étant d'environ 1/1. On peut enlever du mélange réactionnel tout excès de fluorure d'hydrogène, par distillation ou lavage du mélange réactionnel avec une solution caustique aqueuse, suivi d'une distillation du résidu donnant le 1,1-chlorofluoroéthane. On peut filtrer le catalyseur et le réutiliser, à condition d'opérer à l'état anhydre. On peut effectuer ce procédé soit en continu soit par étapes successives.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre d'un exemple non limitatif de mode de réalisation suivant l'invention.

EXEMPLE : - On charge une autoclave en acier inoxydable avec du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène anhydre, dans un rapport molaire de 1/1 à 0°C. On agite vigoureusement ce mélange pendant plusieurs minutes, puis on ajoute 3 %, en poids, de tétrachlorure de titane, basé sur le poids de mélange chlorure de vinyle-fluorure d'hydrogène. Après une courte période d'induction, une rapide réaction exothermique se développe. Cette réaction est pratiquement totale après environ 5 minutes, durée au bout de laquelle la température est d'environ 95°C et la pression d'environ 21 kg/cm². L'analyse d'un échantillon du produit réactionnel donne les résultats suivants:

Composant	Pourcentage pondéral
1,1-chlorofluoroéthane	79,0
Chlorure de vinyle	8,6

Fluorure d'hydrogène	5,5
Huiles	3,3
1,1-difluoroéthane	1,1
1,1-dichloroéthane	1,4

- 5 Ceci représente un pourcentage de conversion du chlorure de vinyle en 1,1-chlorofluoroéthane de 80 % et un rendement basé sur le chlorure de vinyle de 90,5 %. La distillation du mélange réactionnel brut lavé avec une solution aqueuse caustique enlève le fluorure d'hydrogène et donne un produit brut contenant 90 à 95% de 1,1-chlorofluoroéthane. Une distillation fractionnée de ce produit condensé donne du 1,1-chlorofluoroéthane pur à plus de 99%.

Le rendement réactionnel élevé et la courte durée de la réaction sont très avantageux. Ces résultats sont inattendus lorsqu'on ajoute du tétrachlorure de titane catalyseur au mélange réactif.

- 15 Les procédés de l'art antérieur consistent à faire réagir du chlorure de vinyle, du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure stannique pendant environ 2 heures 1/2. Le pourcentage de conversion du chlorure de vinyle est de 51,6 % et le rendement en 1,1-chloro-fluoroéthane de 78,52% par rapport au chlorure de vinyle.

- 20 Le chlorofluoroéthane présente un grand nombre d'applications et on peut l'utiliser comme réfrigérant, propulseur, produit intermédiaire dans la préparation du fluorure de vinyle monomère et agent gonflant pour la formation de mousses uréthanes.

- 25 Bien entendu, l'addition n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit ; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans qu'on s'écarte pour cela du cadre de l'invention.

- REVENDEICATIONS -

5 1.- Procédé de préparation du 1,1-chlorofluoroéthane qui consiste à mélanger du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure de vinyle en phase liquide dans un rapport molaire de chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène de 5/1 à 0,5/1, à ajouter 1 à 20% en poids, de tétrachlorure de titane catalyseur au mélange obtenu à une température de 10 à 125°C environ, et sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et environ 70,3 kg/cm², et à recueillir le 1,1-chlorofluoroéthane formé .

10 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère dans des conditions autogènes.

3.- Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la concentration pondérale de tétrachlorure de titane est de 2 à 15% du mélange de fluorure d'hydrogène et de chlorure de vinyle.

15 4.- Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire du chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène est compris entre 2/1 et 0,5/1.

5.- Procédé suivant la revendication 4 dans lequel le rapport molaire du chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène est de 1/1.

20 6.- Procédé suivant les revendications 3 et 4, dans lequel la température est de 20° à 100°C et la pression de 1,75 à 35,15kg/cm² environ.

7.- Procédé suivant la revendication 6 dans lequel la réaction a lieu dans des conditions autogènes.

25 8.- 1,1-chlorofluoroéthane obtenu par le procédé suivant l'une des revendications 1 à 7.

9.- Utilisation du 1,1-chlorofluoroéthane notamment comme réfrigérant, agent propulseur, agent gonflant.